DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv. 012884381 \*\*Image available\*\* WPI Acc No: 2000-056214/ 200005 XRAM Acc No: C00-014946 3-hydroxy and 5-(difluoro phenoxy) polyester - useful for making biodegradable plastic Patent Assignee: NAGOYA-SHI (NAGO-N); NAGOYA SHI (NAGO-N) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week 19980831 200005 B JP 2989175 B1 19991213 JP 98262447 Α JP 2000072865 A 20000307 JP 98262447 19980831 200023 Α Priority Applications (No Type Date): JP 98262447 A 19980831 Patent Details: Main IPC Filing Notes Patent No Kind Lan Pg 7 C08G-063/682° JP 2989175 В1 JP 2000072865 A 7 C08G-063/682 Abstract (Basic): JP 2989175 B NOVELTY - The structure of polyester has the 3-hydroxy and 5-(mono fluoro phenoxy)-group as the repeating unit which is given by the formula (1). DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacturing method of polyester by fermentation synthesis using a microorganism. USE - The polyester is useful for making biodegradable plastic. ADVANTAGE - Since fluorine group is introduced in the phenoxy group, 100% of the copolymer is synthesized. The melting point of the obtained polymer is more than 100 deg. C. Improved water repellent optical resolution property and characteristic stereo regularity are expectable. Dwg.0/0 Title Terms: HYDROXY; PHENOXY; POLYESTER; USEFUL; BIODEGRADABLE; PLASTIC Derwent Class: A23; D16 International Patent Class (Main): C08G-063/682 International Patent Class (Additional): C12N-001/20; C12P-007/62; C12R-001-40 File Segment: CPI Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A10-D05; D05-A04; D05-C Polymer Indexing (PS): <01> \*001\* 018; D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D90 F- 7A D69 F34 D63; P0839-R F41 D01 D63; H0293; L9999 L2528 L2506; L9999 L2404; L9999 L2573 L2506 \*002\* 018; B9999 B3021 B3010; B9999 B5607 B5572; B9999 B3509 B3485 B3372;

ŗ,

B9999 B4240-R; B9999 B4944-R B4922 B4740; ND03



(19)日本国特許庁 (JP)

(51) Int.Cl.\*

(12) 特 許 公 報(B1)

ΡI

(11)特許番号

## 第2989175号

(45)発行日 平成11年(1999)12月13日

機別配号

(24)登録日 平成11年(1999)10月8日

(UI/IIILOI-	. menumen.	• •
C 0 8 G 63/682	2	C 0 8 G 63/682
C12N 1/20		C 1 2 N 1/20 A
		C 1 2 P 7/62
C12P 7/62		C12P 1/02
// (C12N 1/2)	0 :	
C12R 1:40	)	· •
		間求項の数11(全 7 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	<b>特顯平</b> 10-282447	(73)特許権者 591270556
		名古屋市
(22)出題日	平成10年(1998) 8月31日	愛知県名古屋市中区三の丸3丁目1番1
	:	号
審査請求日	平成11年(1999) 1月27日	(72)発明者 高木 麻雄
Br Terbilo S. F.	1 Mari & Croppy 1 Mari H	愛知県名古屋市北区上飯田北町1丁目65
		番
破生物の受託番号	FERM P-16953	_
		(72)発明者 安田 良
		愛知県名古屋市千種区屋ヶ丘1丁目23番
		地の4
	·	(74)代理人 加勝 輝政
		審査官 大館 幸治
	•	
	•	
	:	
	:	<b>現終頁に続く</b>

#### (54)【発明の名称】 ポリエステル及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(MFP)P)ユニットのみからなるポリエステル。

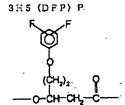
[(t1)

3 H 5 (MFP) P

【請求項2】3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノ キシ) ペンタノエート(3H5(DFP)P) ユニット のみからなるポリエステル。

【化2】

10



【請求項3】3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(MFP)P)ユニットを70モル%から99モル%、3-ヒドロキシ、7-(モノフルオロフェノキシ)ヘブタノエート(3H7(MFP)Hp)ユニットを30モル%から1モル%含

10

20

む共重合体ポリエステル。

[{£3]

3H7 (MFP) Hp

【請求項4】3ーヒドロキシ、5 - (ジフルオロフェノキシ) ペンタノエート (3H5 (DFP) P) ユニットを70モル%から99モル%、3ーヒドロキシ、7ー (ジフルオロフェノキシ) ヘブタノエート (3H7 (DFP) Hp) ユニットを30モル%から1モル%含む共重合体ポリエステル。

(化4)

【請求項5】少なくとも3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ) ベンタノエート(3H5(MFP)P) ユニットを含有する3成分系のモノマーユニットからなる共重合体ポリエステル。

【請求項6】少なくとも3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(DFP)P)ユニットを含有する3成分系のモノマーユニットからなる共重合体ポリエステル。

【請求項7】第2および第3成分として、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HHx)ユニット、3-ヒドロキシヘブタノエート(3HHp)ユニット、3-ヒドロキシオクタノエート(3HO)ユニット、3-ヒドロキシノナノエート(3HN)ユニットおよび3-ヒドロキシデカノエート(3HD)ユニットからなる群から選ばれ 4C る2つのユニットを有する請求項5記載の共重合ポリエステル。

(化5)

[{{\psi}}

【化7】

[化8]

[169]

【請求項8】第2および第3成分として、3-ヒドロキシへキサノエート(3HHx) ユニット、3-ヒドロキシへブタノエート(3HHp) ユニット、3-ヒドロキシオクタノエート(3HO) ユニット、3-ヒドロキシノナノエート(3HN) ユニットおよび3-ヒドロキシデカノエート(3HD) ユニットからなる群から選ばれる2つのユニットを有する請求項6記載の共重合ポリエステル。

【請求項9】請求項1、2、3または4に記載されたポリエステルを合成するシュードモナス・プチダ。

【請求項10】シュードモナス属の微生物を、炭素源として芳香環にフッ素原子が1個、結合しているフェノキシ基を分子内に持つ脂肪酸を用いて、炭素源以外の栄養源の制限下で培養することを特徴とする、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ベンタノエート(3H5(MFP)P)ユニットを有するポリエステルの製造方法

【請求項11】シュードモナス属の微生物を、炭素源として芳香環にフッ素原子が2個、結合しているフェノキシ基を分子内に持つ脂肪酸を用いて、炭素源以外の栄養源の制限下で培養することを特徴とする、3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(DFP)P)ユニットを有するポリエステルの製造方法

【発明の詳細な説明】

[0001]

50. 【産業上の利用分野】本発明は新規ポリエステルおよび

これを発酵合成する微生物およびその製造方法に関す る。詳しくは自然環境(土中、河川、海中)の下で微生 物の作用を受けて分解するプラスチック様高分子および その製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】現在まで 数多くの微生物において、エネルギー貯蔵物質としてポ リエステルを菌体内に蓄積することが知られている。そ の代表例がポリー3-ヒドロキシブチレート(以下、P· (3 HB) と略す) であり、下記の式で示されるモノマ 10 ーユニット (3HB) からなるホモポリマーである。

[0003]

(化10)

3 H B

#### 3 H B

【0004】P(3HB)は確かに自然環境中で分解さ 晶性が高く、硬く、かつ脆い性質を持っており、実用的 には不十分であった。これを解決するために特開昭57 -150393号公報、特開昭58-69225号公 報、特開昭63-269989号公報、特開昭64-4 8821号公報、特開平1-156320号公報、特開 平5-93049号公報によればポリエステルを合成す るモノマーユニットとして3HB以外の構造的に異なる <del>炭素</del>数が3から6のモノマーユニットを組み込むことで とのような欠点を克服することが提案されている。

【0005】また、特開昭63-229291号公報に 30 はシュードモナス・プチダであることが判明した。 よれば、炭化水素資化性菌であるシュードモナス・オレ オボランスATCC29347に炭素数6~12までの 3-ヒドロキシアルカノエート (3HAと略す)をモノ マーユニットとする共重合体P(3HA)を発酵合成で きることが報告されている。このタイプの共重合体は側 鎖のメチレン数が多く、性状は粘着性高分子である。

[0006]

【化11】

3 H A

【0007】 このように現在のところ、側鎖の鎖長を変 えたタイプの共重合体が提示されている。即ち、側鎖の メチレン基数の多少による物性のコントロールである。 しかしながら、微生物を使用した発酵合成では化学的な 大量合成に比べると効率が悪く、一般的な汎用プラスチ ックのコストに対抗するのは困難であるといわれてき た。このため、機能性を併せ持つ付加価値の高いポリマ ーを合成できる菌株の探索が課題となっていた。 [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは化学合成し た自然界に存在しない脂肪酸を資化して菌体内にポリエ ステルを生合成し、蓄積する微生物を探索していたとこ ろ、資化効率の高い微生物を発見し、さらに研究を重ね て本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明者らの見い出した微生物はフ ェノキシ基上にフッ素原子が1個あるいは2個置換した フェノキシアルカン酸を唯一の炭素源として生育しポリ エステルを合成させる27NO!株である。この微生物 が発酵合成するポリマーのモノマーユニットを分析した れるポリマーであるが、高分子材料としてみた場合、結 20 ととろ、フッ素原子が置換した構造である3-ヒドロキ シ、5 - (モノフルオロフェノキシ) ペシタノエート (3H5 (MFP) Pと略す)、3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ) ペンタノエート (3H5 (D FP) Pと略す)、3-ヒドロキシ、7-(モノフルオ ロフェノキシ) ヘプタノエート (3H7 (MFP) Hp と略す)、3-ヒドロキシ、7-(ジフルオロフェノキ シ) ヘプタノエート (3H7 (DFP) Hpと略す) が 完全にポリマーとなっていることがNMR分析により確 **認された。この微生物を同定したところ、27N01株** 

[0008]

【化12】 3H5 (MFP) P

(化13) 3H5 (DFP) P

【化14】 3H7 (MFP) Hp

(化15] 3H7 (DFP) Hp

【0009】本発明はこの微生物を見い出したことに基 づくものである。即ち、本発明の要旨は、〈1〉3-ヒ ドロキシ、5- (モノフルオロフェノキシ) ベンタノエ ート (3H5 (MFP) P) ユニットのみからなるポリ 40 エステル、(2)3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフ ェノキシ) ペンタノエート (3H5 (DFP) P) ユニ ットのみからなるポリエステル、(3)3-ヒドロキ シ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート (3H5 (MFP) P) ユニットを70モル%から99 モル%、3-ヒドロキシ、7-(モノフルオロフェノキ シ) ヘプタノエート (3H7 (MFP) Hp) ユニット を30モル%から1モル%含む共重合体ポリエステル、 (4) 3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ) ペンタノエート (3H5 (DFP) P) ユニットを70 50 モル%から99モル%、3-ヒドロキシ、7-(ジフル オロフェノキシ) ヘプタノエート(3 H 7(D F P)H p) ユニットを30モル%から1モル%含む共重合体ポ リエステル、(5)少なくとも3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ) ベンタノエート (3 H5 (MFP) P) ユニットを含有する3成分系のモノマー ユニットからなる共重合体ポリエステル、(6)少なく とも3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペ ンタノエート (3H5 (DFP) P) ユニットを含有す る3成分系のモノマーユニットからなる共重合体ポリエ ステル、(7)第2 および第3 成分として、3 - ヒドロ 10 2)シュードモナス属の微生物を、炭素源として芳香環 キシヘキサノエート (3HHx) ユニット、3-ヒドロ キシヘブタノエート (3HHp) ユニット、3-ヒドロ キシオクタノエート (3HO) ユニット、3-ヒドロキ シノナノエート (3 HN) ユニットおよび3 -ヒドロキ シテカノエート (3 HD) ユニットからなる群から選ば れる2つのユニットを有する (3H5 (MFP) P) と の共重合ポリエステル、(8)第2および第3成分とし て、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HHx)ユニッ ト、3-ヒドロキシヘブタノエート(3HHp)ユニッ ト、3 – ヒドロキシオクタノエート (3.HO) ユニッ ト、3-ヒドロキシノナノエート (3HN) ユニットお よび3-ヒドロキシデカノエート (3 HD) ユニットか **らなる群から選ばれる2つのユニットを有する3 H 5** (DFP) Pとの共重合ポリエステル、(9)前記 (!)~(8) に記載されたポリエステルを合成するシ ュードモナス・プチダ、並びに

【0010】(10)シュードモナス属の微生物を用い

る前記(1)~(9)のポリエステルの製造法に関する ものである。具体的には

- 1)シュードモナス属の微生物を、炭素源として芳香環 にフッ素原子が1個、結合しているフェノキシ基を分子 内に持つ脂肪酸を用いて、炭素源以外の栄養源の制限下 で培養することを特徴とする、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ) ベンタノエート (3 H5 (MFP) P) ユニットを有するポリエステルの製造方 法、
- にフッ素原子が2個、結合しているフェノキシ基を分子 内に持つ脂肪酸を用いて、炭素源以外の栄養源の制限下 で培養することを特徴とする、3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ) ペンタノエート (3H5 (D FP) P) ユニットを有するポリエステルの製造方法に 関するものである。
  - 【0011】シュードモナス属の微生物を用いた本発明 のポリエステルの製造方法は、従来より報告されていな
- 20 【0012】本発明の微生物であるシュードモナス・ブ チダの菌学的性質は27N01について示される表1の とおりである。とのような本発明の微生物として見いた された27N01株は名古屋市西区堀越町の土壌から分 離されたものであり、27N01株は特許微生物センタ ー;受託番号FERM P-16953号として寄託さ れている。

【表1】

10

【0013】とのような本発明のシュードモナス・プチ ダ27N01株は、公知の代表的なP(3HA)産生菌 であるシュードモナス・オレオポランスとポリエステル 生合成能力において差が見られる。即ち、ポリメラーゼ の3-ヒドロギシアルカニルCoAに対する特異性であ ·って、との27N01株は作用する基質の範囲がより広 ţ١,

フェニル酢酸

[0014] 本発明は前記のような性質を有するシュー ドモナスの微生物、及びこの微生物が発酵合成する微生 40 物産生ポリエステル及びその製造方法を開示するもので あり、フッ素基が導入されたポリエステルを作るための 技術的手段を提供するものである。

【0015】即ち、具体的にはシュードモナス属の微生 物に炭素源として炭素数5以上メチレン基の末端にフル オロフェノキシ基が置換した脂肪酸を炭素源として与 え、炭素源以外の栄養源の制限下、通常窒素制限下で好 気的に培養するだけで目的のポリエステルを得ることが できる。メチレン基のみのユニットの組成を高めたい場 合は、炭素源として培養の終期に炭素数8以上の脂肪酸 50 ステルは誘導される。この場合、菌体の生育が制限され

を与えればよい。

【0016】 このように本発明においては、シュードモ ナス属の微生物の特徴を利用してフェノキシ基にフッ素 が置換した種々のポリエステルを発酵合成することがで きる。現在のところ官能基を持つポリエステルを合成で きる微生物としてはシュードモナス・オレオポランスが 報告されている、即ち、Macromolecule s、1996、4572-4581ペーンによるとメチ ル基上に水素がフッ素に置換したカルボン酸を炭素源と してポリエステルを発酵合成した結果を報告している が、これによれば、ポリエステルは共重合体であって、 との微生物のようにホモポリマーを合成できる能力を有 してはいない。

【0017】本発明の微生物を用いてポリエステルを発 酵合成するには、炭素源以外の栄養源の制限下、通常、 従来から知られている窒素制限条件下で培養することに よって容易に得られるが、炭素源以外の必須栄養源、例 えば、リン、ミネラル、ビタミン等を制限してもポリエ るので、通常ポリエステルの発酵合成は2段方式でおこ なわれる。

【0018】1段目は菌体の増殖を目的とするものであ り、栄養源の豊富な条件下で培養される。この際、菌体 はポリエステル合成をほとんど行わないので、炭素源と しては脂肪酸に限らず、資化可能であるものなら自由に 選択できる。1段目で得られた菌体を洗浄回収して2段 目において新たに炭素源を加えてポリエステルを誘導培 養する。従って、この2段目の培養条件が重要であり、 原料であり、との炭素源の化学構造がポリエステルの構 造を決定するといってよい。従って、本発明において炭 素源とは、2段目で与えられる炭素源を意味しており、 炭素源を種々調整することにより、シュードモナス属の 微生物の特徴を利用して、前記のフッ素原子を含むポリ エステルを発酵合成することができる。また、2段目の 培養条件としては通常pH6~8、温度25~35℃、 通気量0.5~2vvm、培養時間48~96hrであ る。

回収は、常法により行うことができる。例えば、培養終 了後、菌体を蒸留水およびメタノール等により洗浄し、 減圧乾燥して得られる乾燥菌体をクロロホルム等を用い て抽出処理し、遠心分離、ろ過等により菌体除去後、抽 出液にメタノールを加えてポリエステルを沈殿回収する ととができる。

#### [0020]

[実施例] 以下、本発明を具体的に実施例により説明す るが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものでは ない。

#### 実施例1

シュードモナス・プチダ27N01株(特許微生物生物 センター;受託番号FERM P-16953号)を以 下に示す倍地を用いて30℃、24時間振盪培養した。 即ち、次の倍地組成からなるものに水を加えて全量を 1 リットルとし(pH7.0)、培地を調製した。

クエン酸	4 g
Na, HPO.	2 g
KH, PO.	2 g
MgSO, · 7H,O	0.2g
イーストエキス	0.3g
•	

【0021】培養終了後、培養ブロスを遠心分離して菌 体を回収し、さらに次に示す培地中に全量を加えて、3 0℃、96時間振盪培養した。即ち、次の培地組成から なるものに水を加えて全量を1リットルとし(pH7.

#### 0)、培地を調製した。

ジフルオロフェノキシウンデカン酸

Na, HPO. KH, PO.

Na HCO,

 $MgSO. \cdot 7H_2O$ FeSO. · 7H2O 0.2g

0.02

培養終了後、菌体を蒸留水およびメタノールで洗浄し、

12

減圧乾燥して乾燥菌体を得た。このようにして得られた 乾燥菌体を30℃で5時間抽出した。菌体除去後、クロ ロホルム抽出液にメタノールを10倍量加えてポリエス テルを沈殿回収した。得られたポリエステルを120 ℃、90分間メタノリシスを行ない、モノマー体をメチ 2段目において与えられる炭素源はポリエステル合成の 10 ルエステルとして光散乱分子量測定装置を備えたキャビ ラリーガスクロマトグラフにより昇温分析をした。キャ ピラリーガスクロマトグラフはHP5890(Hewl ett Packard社製)、光散乱分子量測定装置 はminiDAWN(ワイアットテクノロジー社)を用 いて行った。使用したカラムはJ&W社製のヒューズド ・シリカ・キャピラリーカラムDB-5(カラム内径 25 mm、液層膜厚0.25 μm、カラム長30 m)である。初発温度90℃、5分、昇温速度5℃/ 分、最終温度250℃、2分の条件で行った。図1は得 【0019】発酵合成されたポリエステルの菌体からの 20 られたポリマーのメチルエステル化処理物のガスクロマ トグラフによる分析結果である。図2にはポリエステル の\*\*C-NMR (100MHz)の解析結果であるが、 この結果からこのポリエステルが3H5(DFP)Pユ ニットの1成分からなるホモボリマーであることが確認 された。

#### [0022]実施例2

実施例1の1段目の培養で炭素源としてクエン酸のかわ りにオクタン酸を用いて同様の実験を行った。その結 果、3HHx、3HO、3H5 (DFP) Pユニットか 30 らなる3成分系の共重合体が得られた。

#### [0023]実施例3

実施例1の2段目の培養で炭素源としてジフルオロフェ ノキシウンデカン酸のかわりにモノフルオロフェノキシ ウンデカン酸を用いて同様の実験を行った。その結果、 3H5 (MFP) Pユニットの1成分からなるホモポリ マーであることが確認された。

#### 【0024】実施例4

実施例3の1段目の培養で炭素源としてクエン酸のかわ りにオクタン酸を用いて同様の実験を行った。その結 40 果、3HHx、3HO、3H5 (MFP) Pユニットか らなる3成分系の共重合体が得られた。

#### [0025]実施例5

実施例1の1段目の培養で炭素源としてクエン酸のかわ りにノナン酸を用いて同様の実験を行った。その結果、 3 H H p 、 3 H N 、 3 H 5 (D F P) P ユニットからな る3成分系の共重合体が得られた。

#### [0026] 実施例6

2 g

2 g

実施例3の1段目の培養で炭素源としてクエン酸のかわ りにノナン酸を用いて同様の実験を行った。その結果、 1.5g 50 3HHp, 3HN, 3H5 (MFP) Pユニットからな

る3成分系の共重合体が得られた。

【0027】実施例7

フェノキシ基にフッ索基が導入されていないポリマーと 2個フッ素基が導入されている同じ構造をもつポリマー の融点を調べたところ約40°Cの差があり、2個のフッ 素基をもつポリマーは100°C以上の融点を有してい た。

[0028]

【発明の効果】微生物の発酵合成するブラスチックは生 中にフッ素基を導入したものは従来より存在したが、ホ モポリマーとしてではなく共重合体ユニットとして50 %以下しか含有することができなかった。本発明では幅 広い資化性をもつシュードモナス・ブチダを用いること とフェノキシ基の芳香環上にフッ素基を導入することに よりフッ素基をもつユニットを100%含むホモポリマ ーを合成できた。このポリマーは従来の置換基を含むポ リマーが達成できていない融点を100℃以上にするC とができ、物性の改良が期待できる。さらに、このポリ\*

\*マー中に含まれるこれらユニットの量をコントロールす るととにより、望ましい物性を得ることができる。ま た、撥水性、生体内合成に特有の立体規則性に由来する 光学分割性も期待するととができる。

14

#### 【要約】

【構成】3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキ シ) ペンタノエート (3H5 (MFP) P) ユニットあ るいは3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ) ペンタノエート (3 H 5 (DFP) P) ユニットからな 分解性プラスチックとして、よく研究されてきた。側鎖 10 るホモポリマー、少なくとも3H5 (MFP) Pユニッ トあるいは3H5 (DFP) Pユニットを含有するコポ リマー;これらのポリマーを合成するシュードモナス・ プチダ:シュードモナス属を用いた前記のポリマーの製 造法に関する。

> 【効果】置換基をもつ長鎖脂肪酸を資化して、側鎖末端 が1から2個のフッ素原子が置換したフェノキシ基をも つポリマーを合成することができ、融点が高く良い加工 性を保持しながら、立体規則性、撥水性を与えることが できる。

フロントページの続き

(51) Int.C7.5

(C12P 7/62

C12R 1:40)

(58)調査した分野(Int.Cl.\*, DB名)

CO8G 63/00 - 63/91

C12N 1/20 - 1/21

C12P 7/62

CA (STN)

REGISTRRY (STN)

Fľ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

□ OTHER: \_\_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

